

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001355 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/134 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/083505

(22) 国际申请日: 2024 年 3 月 25 日 (25.03.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310759638.2 2023年6月26日 (26.06.2023) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (**ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: 范洪生 (**FAN, Hongsheng**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。郭盼龙 (**GUO, Panlong**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。汪辉 (**WANG, Hui**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。刘春洋 (**LIU, Chunyang**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (**LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM**); 中国北京市海淀区西直门北大街 32 号枫蓝国际 A 座 8F-6, Beijing 100082 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家

保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区

保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE SHEET AND BATTERY

(54) 发明名称: 负极片及电池

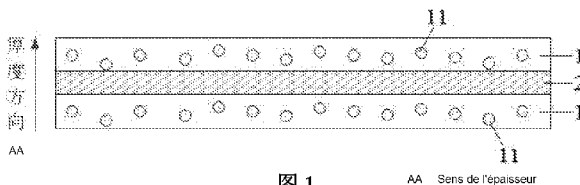


图 1

(57) Abstract: A negative electrode sheet and a battery. The negative electrode sheet comprises a current collector (2) and an active material layer (1) provided on the surface of the current collector (2). The active material layer (1) comprises a silicon carbon material (11) and a first binder. The first binder contains a first group and a second group. The first group comprises a carboxyl group, and the second group comprises a cyano group and/or an amide group.

(57) 摘要: 一种负极片及电池, 负极片包括集流体 (2) 和设于集流体 (2) 表面的活性物质层 (1), 活性物质层 (1) 包括硅碳材料 (11) 和第一粘结剂, 第一粘结剂含有第一基团和第二基团, 第一基团包括羧基基团, 第二基团包括氰基和/或酰胺基。



WO 2025/001355 A1

负极片及电池

技术领域

本发明涉及电化学装置储能领域，具体涉及一种负极片及电池。

5

背景技术

目前，与纯石墨负极相比，掺硅负极具有能量密度高的优势，逐渐受到广泛应用。然而，相关技术中，掺硅负极存在着厚度膨胀率大、容量衰减快等缺陷，亟待解决。

10

发明内容

本发明提供一种负极片及电池，以至少解决现有技术存在的掺硅负极膨胀率大、容量衰减快等问题。

15

本发明的一方面，提供一种负极片，包括集流体和设于所述集流体表面的活性物质层，所述活性物质层包括硅碳材料和第一粘结剂，所述第一粘结剂包含第一基团和第二基团，所述第一基团包括羧基基团，所述第二基团包括氰基和/或酰胺基。

根据本发明的一实施方式，所述硅碳材料包括多孔碳、以及存在于所述多孔碳的孔隙中的硅材料。

20

根据本发明的一实施方式，所述多孔碳与所述硅材料的质量比为 7:3~3:7；和/或，所述多孔碳的平均孔径小于或等于 20nm。

根据本发明的一实施方式，所述硅碳材料的粒径 $Dv50$ 为 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ ；和/或，所述硅碳材料的比表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

25

根据本发明的一实施方式，所述活性物质层中，所述硅碳材料的质量百分含量为 3%~20%，和/或，所述负极活性物质层的面密度为 $5\text{ mg}/\text{cm}^2$ ~ $8\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

根据本发明的一实施方式，所述羧基基团包括羧酸基团和/或羧酸盐基团，所述羧酸盐基团包括 $-\text{COOLi}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 中的一种或多种；和/或，所述第一粘结剂中，所述第一基团的摩尔数为 M_1 ，所述第二基团的

摩尔数为 M_2 , $0.4 \leq M_1 / (M_1 + M_2) \leq 0.95$ 。

根据本发明的一实施方式, 所述第一粘结剂的重均分子量为 3000~2000000。

5 根据本发明的一实施方式, 所述活性物质层中, 所述第一粘结剂的质量百分含量为 1%~10%。

根据本发明的一实施方式, 所述活性物质层还包括碳基材料, 其中, 所述碳基材料包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、碳黑、乙炔黑、碳纤维、单壁碳管、多壁碳管中的一种或多种; 和/或, 所述活性物质层中, 所述碳基材料的质量百分含量为 60%~96%。

10 本发明的另一方面, 提供一种电池, 包括上述负极片。

本发明中, 活性物质层中包括硅碳材料, 具有更高的容量, 同时引入含有第一基团和第二基团的第一粘结剂, 其与硅碳材料粘结作用强, 可抑制硅碳材料在电池循环过程中通过膨胀-收缩过程产生空隙, 从而减少负极片的膨胀率, 进而降低电池的膨胀率, 同时能够降低电池容量衰减速率。

15

附图说明

图 1 为本发明一实施例的负极片的结构示意图;

图 2 为实施例 1 中的多孔碳的孔径分布曲线图;

图 3 为实施例 1 中的硅碳材料的 SEM 图;

20 图 4 为实施例 1 中的硅碳材料的截面 EDS 线扫图。

附图标记说明: 1: 活性物质层; 2: 集流体; 11: 硅碳材料。

具体实施方式

为使本领域技术人员更好地理解本发明的方案, 下面对本发明作进一步地详细说明。以下所列举具体实施方式只是对本发明的原理和特征进行描述, 所举实例仅用于解释本发明, 并非限定本发明的范围。基于本发明实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式, 都属于本发明保护的范围。

30 在本发明的描述中, “第一”、“第二”、“第三”等术语仅用于描述目的, 例如区分各部件, 以更清楚说明/解释技术方案, 而不能理解为指示或

暗示所指示的技术特征的数量或具有实质性意义的顺序等含义。

目前，负极掺硅电池普遍存在着膨胀率大、容量保持率差等问题，亟待解决。

5 电极片是电池的重要组成部分，以硅类材料为活性物质的负极片具有相对较高的容量，但其更易发生过度膨胀（在电池循环过程中，硅类材料颗粒膨胀率大，其膨胀收缩过程产生过量空隙），导致掺硅负极膨胀（主要是厚度方向的膨胀）严重，影响电池的循环性性能。

10 举例来说，石墨的可逆储存锂容量为 372mAh/g，而常温下硅的可逆储锂容量约为 3600mAh/g，因此采用硅类材料可以显著提高锂离子电池的能量密度。然而，硅在满嵌锂时的体积膨胀率通常超过 300%，这使采用硅类材料作为活性物质的活性物质层变得蓬松，活性物质颗粒间的导电接触性变差，材料脱嵌锂难度增大，容易发生金属锂的析出，从而导致电池容量快速衰减、厚度膨胀率急剧增大等问题。

15 鉴于上述问题，本发明实施例提供一种负极片，如图 1 所示，该负极片包括集流体 2 和设于集流体 2 表面的活性物质层 1，活性物质层 1 包括硅碳材料 11 和第一粘结剂，第一粘结剂包含第一基团和第二基团，第一基团包括羧基基团，第二基团包括氰基和/或酰胺基。

20 这样，硅碳材料作为活性物质，其具有更高的容量，同时引入包含第一基团和第二基团的第一粘结剂，其与硅碳材料粘结作用强，可抑制硅碳材料在嵌锂膨胀时产生过量的空隙，从而有效抑制负极片的膨胀，降低负极片的膨胀率，进而降低电池的膨胀率，同时能够降低电池容量衰减速率，提高电池的循环性能，研究显示，电池循环 200 圈（或称 200 次）后的容量保持率达 95.5%以上、厚度膨胀率低于 6%，循环 400 圈后的容量保持率达 91.5%以上、厚度膨胀率不高于 8.1%，循环 600 圈后的容量保持率达 87.5%以上、厚度膨胀率低于 10%，循环 800 圈后的容量保持率达 81%以上、厚度膨胀率不高于 11.1%，表现出高能量密度和高容量保持率。

25 一般情况下，上述硅碳材料 11 为颗粒状，其宏观表象为粉末，作为活性物质层 1 的负极活性物质。

30 在一些实施例中，硅碳材料 11 具体可以包括碳材料、以及与碳材料复合的硅材料，其中，碳材料具体可以为具有多孔结构的多孔碳，即其具有孔隙，

硅材料存在于多孔碳的孔隙中，即硅材料填充在多孔碳的孔隙中，具体可以填满多孔碳的孔隙（即多孔碳的所有孔隙基本均被硅材料填满），可以避免电解液透入多孔碳的孔隙中，减少副反应的发生。

具体地，上述多孔碳的孔隙可以包括介孔和/或微孔。在一些实施例中，
5 多孔碳的平均孔径可以小于或等于 20nm，具体可以为 0.5nm~20nm，例如 0.5 nm、1 nm、3 nm、5 nm、8 nm、10 nm、12 nm、15 nm、18 nm、20 nm 或其中的任意两者组成的范围。根据发明人的研究，若多孔碳的孔隙的孔径过大（大于 20nm），硅材料的尺寸较大，会在一定程度上影响硅碳材料 11 的结构稳定性，因此，控制多孔碳的孔径小于或等于 20nm，能够进一步提高硅碳材料 11 的结构稳定性，避免副反应的发生和膨胀等现象。同时，多孔碳的孔径
10 小于或等于 20nm，可以与第一粘结剂具有较好的结合作用，有效缓解硅的膨胀。

本发明实施例可通过本领域常规方法测得硅碳材料 11 中的多孔碳的平均孔径，例如，可以将硅碳材料浸泡在 pH 为 9-12 的碱性水溶液（如氢氧化
15 钠溶液）中进行反应，直至没有气泡产生，以除去其中的硅；然后进行干燥，得到多孔碳样品；再采用氮气吸附法测得多孔碳样品的比表面积和总孔体积，根据所测得的多孔碳样品的比表面积和总孔体积计算得到多孔碳的平均孔径。

一般情况下，多孔碳具有较大的比表面积，通常可大于 100m²/g，而当硅材料填充于其孔隙中后，所形成的硅碳材料 11 的比表面积相对于多孔碳的比
20 表面积通常会显著下降。

研究显示，当硅碳材料 11 的比表面积过大（大于 15m²/g）时，硅碳材料 11 表面副反应量较大，因此，一般优选硅碳材料 11 的比表面积小于或等于 15m²/g，具体可以为 1m²/g~15m²/g，例如 1 m²/g、2 m²/g、3 m²/g、4 m²/g、5 m²/g、
25 6 m²/g、7 m²/g、8 m²/g、9 m²/g、10 m²/g、11 m²/g、12 m²/g、13 m²/g、14 m²/g、15 m²/g 或其中的任意两者组成的范围。

具体实施时，可采用氮气吸附法等本领域常规方法测得硅碳材料 11 的比表面积。

此外，硅碳材料 11 中的硅材料填充于多孔碳的孔隙中，硅碳材料 11 的粒径与多孔碳的粒径基本一致。

在一些实施例中，硅碳材料 11 的粒径 Dv50 可以为 5μm~15μm，例如 5μm、

6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、11 μm 、12 μm 、15 μm 或其中的任意两者组成的范围。Dv50 为硅碳材料 11 基于体积密度分布的中值粒径，其表示在体积基准的粒度分布中，硅碳材料颗粒从小粒径侧起、达到体积累积 50% 的粒径。相对而言，若硅碳材料 11 的粒径过小（Dv50<5 μm ），则硅碳材料 11 的表面副反应较大，而若硅碳材料 11 的粒径过大（Dv50>15 μm ），硅碳材料 11 体积膨胀过大，因此，控制硅碳材料 11 的粒径 Dv50 为 5 μm ~15 μm ，能够进一步提高负极片的性能，并降低其膨胀率。

此外，硅碳材料 11 中，碳材料（多孔碳）与硅材料的质量比可以为 7:3~3:7，例如 7:3、6:4、5:5、4:6、3:7 或其中的任意两者组成的范围。相对而言，若硅碳材料 11 中的碳材料与硅材料的质量比过大（大于 7:3），硅碳材料 11 的首次库伦效率较低，若碳材料与硅材料的质量比过小（小于 3:7），硅碳材料 11 中的硅含量过高，影响硅碳材料 11 的结构稳定性，因此，控制碳材料与硅材料的质量比为 7:3~3:7，能够进一步兼顾提高其首次库伦效率和结构稳定性等性能，便于硅碳材料 11 作为电极活性材料的功能发挥。

上述硅碳材料 11 可以通过化学气相沉积法制得，在一些具体实施例中，上述硅碳材料 11 的制备过程可以包括：将多孔碳材料放置在气相沉积炉中，向其中通入惰性气体和硅烷的混合气体，随后升温至 400°C~600°C 进行反应，反应时间为 4h~20h，在反应过程中，硅烷裂解形成硅单质沉积于填充于多孔碳材料的孔隙内，形成硅碳材料 11。其中，所用多孔碳材料可以商购或自制，例如购自阿拉丁的多孔碳；混合气体中的惰性气体与硅烷的体积比可以为 (10~1):1，惰性气体例如包括氩气；所用硅烷可以包括甲硅烷、乙硅烷、三氯硅烷中的一种或多种。

此外，集流体 2 具有相对的两个表面（即正反两个表面），可以是其中的一个表面具有活性物质层 1，或者两个表面均具有活性物质层 1，具体实施时，可以根据需要设置。

在一些实施例中，上述活性物质层 1 中，硅碳材料 11 的质量百分含量可以为 3%~20%（即活性物质层 1 中的硅碳材料 11 的质量占活性物质层 1 的总质量的 3%~20%），例如 3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20% 或其中的任意两者组成的范围。相对而言，若硅碳材料 11 的含量过低（小于 3%），会在一定程度上影响负极片的容量，而若硅碳材料 11 的含量过高（大于 50%），

也会在一定程度上使负极片的膨胀率较大，因此，控制硅碳材料 11 的含量为 3%~20%，能够使活性物质层 1 具有较高的克容量，从而提高负极片的容量，同时兼顾降低负极片的膨胀率。

活性物质层 1 中引入第一粘结剂，可以提高负极活性物质层 1 中各成分之间的粘结性、以及负极活性物质层 1 与集流体的粘结性，该第一粘结剂与上述硅碳材料 11 具有较强的粘结作用，可抑制硅碳材料 11 在嵌锂膨胀时产生过量的空隙，从而减少负极片和电池的膨胀率。

具体地，第一粘结剂中的羧基基团可以包括羧酸基团 (-COOH) 和/或羧酸盐基团，羧酸盐基团例如包括 -COOLi、-COONa、-COOK、-COONH₄ 中的一种或多种。

此外，第一粘结剂中的第二基团包括氰基 (-CN) 和/或酰胺基，该酰胺基例如为 -CONH₂。

具体地，上述第一粘结剂可以由含有第一基团的单体与含有第二基团的单体聚合而成，含有第一基团的单体、含有第二基团的单体中分别含有不饱和键，具体可以为双键，由此可以通过不饱和键发生聚合反应，生成含有第一基团和第二基团的第一粘结剂。

示例性地，含有第一基团的单体包括 CH₂=CHCOOH (第一基团为 -COOH) 和/或 CH₂=CHCOOM，M 为金属离子，例如 M 为 Li (第一基团为 -COOLi)、Na (第一基团为 -COONa)、K (第一基团为 -COOK) 或 NH₄ (第一基团为 -COONH₄) 等，含有第二基团的单体包括 CH₂=CHCN (第二基团为 -CN) 和/或 CH₂=CHCONH₂ (第二基团为 CONH₂)。

在一些实施例中，上述第一粘结剂中，第一基团的摩尔数为 M₁，第二基团的摩尔数为 M₂， $0.4 \leq M_1 / (M_1 + M_2) \leq 0.95$ ，相应地， $0.05 \leq M_2 / (M_1 + M_2) \leq 0.6$ ，这样，可以提高第一粘结剂对活性物质层 1 中的硅碳材料 11 等成分的粘结作用，同时便于负极片的制备。

示例性地，M₁ / (M₁ + M₂) 可以为 0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95 或其中的任意两者组成的范围。

具体来说，本发明实施例可以通过本领域常规涂覆法制备负极片，即将第一粘结剂、硅碳材料 11 等用于形成活性物质层 1 的材料置于第一溶剂中，制成浆料，再将该浆料涂覆于集流体 2 上，再经烘干、辊压、分切 (即剪切

成预设形状的负极片)等过程制成负极片。研究显示,在负极片的制备过程中,当 $M_1/(M_1+M_2) < 0.4$ 时,涂敷于集流体的浆料不易烘干,会增加副反应的发生,而当 $M_1/(M_1+M_2) > 0.95$ 时,第一粘结剂对硅碳材料 11 的粘接作用较弱,且涂敷于集流体 2 的浆料烘干后形成的活性物质层 1 硬度较大(即偏硬),在后续的分切等过程中容易产生掉粉(涂层粉末掉落)等现象。因此,控制 $0.4 \leq M_1/(M_1+M_2) \leq 0.95$,可减少上述问题,并可以使浆料稳定,易于加工,从而便于负极片的制备,提高负极片的制备良率和性能。

具体实施时,可以调节制备第一粘结剂时所用的含有第一基团的单体与含有第二基团的单体的用量,以控制所形成的第一粘结剂中第一基团和第二基团的含量,从而获得符合预设 $M_1/(M_1+M_2)$ 值的第一粘结剂。

此外,第一粘结剂的重均分子量可以为3000~2000000(即3000~200万),例如3000、5000、8000、1万、5万、10万、20万、30万、40万、50万、60万、70万、80万、90万、100万、120万、150万、180万、200万,这样,第一粘结剂兼顾良好的分散性和粘结性(当第一粘结剂的重均分子量小于3000时,分子之间的内聚力较弱,粘结效果较差;当第一粘结剂的重均分子量大于200万时,分子之间缠绕严重,分散效果较差)。

在一些实施例中,活性物质层 1 中,第一粘结剂的质量百分含量为1%~10%(即第一粘结剂的质量占活性物质层 1 的总质量的1%~10%),例如1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围。相对而言,若第一粘结剂的含量过小(小于1%),则活性物质层 1 中的材料颗粒之间的束缚力过弱,而若第一粘结剂的含量过大(大于10%),则负极片的导电性较差,因此,控制第一粘结剂的质量百分含量为1%~10%,可以兼顾活性物质层 1 中的材料颗粒之间的粘结力和负极片的导电性。

此外,活性物质层 1 还可以包括碳基材料,碳基材料具体可以包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、碳黑、乙炔黑、碳纤维、单壁碳管、多壁碳管中的一种或多种。

在一些具体实施例中,碳基材料可以包括第一碳基材料和/或第二碳基材料,第一碳基材料包括石墨(人造石墨和/或天然石墨)、中间相碳微球、软碳、硬碳中的一种或几种,其可与硅碳材料作为活性物质,即活性物质层还可以包括除硅碳材料之外的其他活性物质(即第一碳基材料),第二碳基材

料包括炭黑、乙炔黑、碳纤维、单壁碳管、多壁碳管中的一种或几种，其主要作为活性物质层的导电剂，第二碳基材料具体可以包括零维碳基材料（如上述炭黑和/或乙炔黑等）和/或一维碳基材料（如上述碳纤维和/或单壁碳管等）。其中上述石墨在 0.005~0.7V 区间的克容量一般可以为 345~355mAh/g，

5 首次库伦效率可以为 91%~95%。

一般情况下，活性物质层 1 中的第一碳基材料的质量百分含量（第一碳基材料的质量与活性物质层 1 的质量之比）可以大于硅碳材料 11 的质量百分含量（硅碳材料 11 的质量与活性物质层 1 的质量之比），即活性物质层 1 中的第一碳基材料与硅碳材料 11 的质量之比大于 1，具体可以为（3~32）：1，
10 例如 3:1、5:1、8:1、10:1、12:1、15:1、18:1、20:1、22:1、25:1、28:1、30:1、32:1 或其中的任意两者组成的范围。

在一些实施例中，1 活性物质层 1 中，碳基材料的质量百分含量可以为 60%~96%（即碳基材料的质量占活性物质层 1 的总质量的 70%~96%），例如 60%、62%、65%、70%、72%、75%、78%、80%、82%、85%、88%、90%、
15 93%、96%或其中的任意两者组成的范围，利于进一步与活性物质层 1 中的硅碳材料 11 等成分配合，提高极片的导电性和稳定性等性能。

其中，活性物质层 1 中，第一碳基材料的质量百分含量可以为 60%~96%，例如 60%、62%、65%、70%、72%、75%、78%、80%、82%、85%、88%、90%、93%、96%或其中的任意两者组成的范围，第二碳基材料的质量百分含
20 量可以为 0~10%，例如 0、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其中的任意两者组成的范围。

此外，上述活性物质层 1 的面密度可以为 5 mg/cm²~8 mg/cm²，例如 5 mg/cm²、5.5 mg/cm²、6 mg/cm²、6.5 mg/cm²、7 mg/cm²、7.5 mg/cm²、8 mg/cm² 或其中的任意两者组成的范围，但不局限于此。

25 在一些实施例中，活性物质层 1 的厚度可以为 15μm~60μm，例如 15μm、20μm、25μm、30μm、35μm、40μm、45μm、50μm、55μm、60μm 或其中的任意两者组成的范围。相对而言，若活性物质层 1 的厚度过小（小于 15μm），则负极片的容量较低，同时在负极片制备过程中容易出现涂布刮料、以及辊压时集流体变形等不良现象，而若活性物质层 1 的厚度过大（大于 60μm），
30 则电池充放电时极化现象较重，脱嵌锂的不均匀性较大，因此，控制活性物

质层 1 的厚度为 $15\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 能够进一步提高负极片和电池的性能。

一般情况下，活性物质层 1 的厚度大于其中的硅碳材料 11 等材料颗粒的最大尺寸（即最大粒径，该最大粒径具体可以是活性物质层 1 中的材料颗粒的 D_{v99} ， D_{v99} 表示在体积基准的粒度分布中，颗粒从小粒径侧起、达到体

5 积累积 99% 的粒径），以便于负极片制备过程中的涂覆过程，避免涂布过程中出现刮料现象，并避免辊压时对集流体 2 造成过大压力、以及由此导致的集流体 2 受压变形等现象。

上述集流体（负极集流体）2 可以包括铜箔，其可以包括仅由铜金属形成的纯铜箔或含有第一掺杂元素的铜箔，第一掺杂元素可以包括碳元素和/或

10 第一金属元素，第一金属元素例如包括镍、锡、锌、铅、银、铬、钨、铁、钴中的一种或几种。

此外，集流体 2 还可以包括存在于铜箔表面的第一涂覆物，该第一涂覆物具体可以为设于铜箔表面的第一涂层，第一涂覆物可以包括无定形碳、银、金中的一种或几种。

此外，集流体 2 的厚度可以为 $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ，例如 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 或其中的任意两者组成的范围。

15

本发明实施例的负极片可通过涂覆法等本领域常规方法制得，例如，将硅碳材料 11、粘结剂、碳基材料和第一溶剂（如水）混合，制成浆料；将该浆料涂覆于集流体 2 表面，烘干后切片，然后经过辊压、分切、制片等工序，

20 制得负极片。

在一些实施例中，负极片的制备过程可以包括：将硅碳材料和至少部分碳基材料混合，然后再向其中加入第一溶剂和第一粘结剂，搅拌均匀后，若还有剩余部分的碳基材料，则再加入剩余部分的碳基材料，搅拌均匀后，得到浆料，再将浆料涂敷于集流体 2 表面，烘干后切片，然后经过辊压、分切、

25 制片等工序，制得负极片。

例如，在一些具体实施例中，所用碳基材料包括石墨、零维碳基材料（如炭黑等）、一维碳基材料（如单壁碳管等），负极片的制备过程可以包括将硅碳材料、石墨和零维碳基材料混合，然后向其中加入第一溶剂和第一粘结剂，搅拌均匀后，再加入一维碳基材料，搅拌均匀后，得到浆料；再将浆料

30 涂敷于集流体 2 表面，烘干后切片，然后经过辊压、分切、制片等工序，制

得负极片。

本发明实施例提供的电池包括上述负极片，其相对于现有技术所具有的优势与上述负极片相同，不再赘述。

具体地，上述电池可以包括锂离子电池。

5 具体地，上述电池还包括正极片、以及隔膜、电解液和壳体，隔膜位于正极片和负极片之间，以间隔/隔离正极片和负极片，避免正极片和负极片接触发生短路，正极片、隔膜、负极片形成电芯，具体可以通过叠片形成叠片式电芯或经卷绕后形成卷绕式电芯，壳体围设成腔体，电芯位于腔体内，电解液存在于腔体内。

10 本发明实施例的电池可通过本领域常规方法制得，例如，在正极片上焊接正极极耳、在负极片上焊接负极极耳后，将正极片、隔膜、负极片按顺序依次叠放后，通过卷绕形成卷绕式电芯；将电芯置于由壳体围设成的腔体中并干燥，然后向其中注入电解液，再经过封装、化成、二封、分选等工序，制得电池。其中，壳体可以包括铝塑膜、铝壳、钢壳中的一种或几种，但不
15 局限于此。

具体地，负极极耳可以包括镍极耳，正极极耳可以包括铝极耳。

其中，正极片包括正极集流体和设于正极集流体表面的正极活性物质层，正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和第二粘结剂，其中，正极活性物质的质量百分含量可以为 90%~99%，导电剂的质量百分含量可以为
20 0.5%~5%，第二粘结剂的质量百分含量可以为 0.5%~5%。

正极活性物质可以包括含锂活性材料，例如包括磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸钒锂、硅酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元材料、镍锰二元材料、钴锰二元材料、镍钴二元材料、锰酸锂、镍酸锂和富锂锰基材料中的一种或几种。

导电剂可以是本领域常规导电材料，例如包括导电炭黑、乙炔黑、碳纳
25 米管、导电石墨、石墨烯中的一种或几种。

第二粘结剂可以是本领域常规粘结材料，例如包括聚偏氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶(SBR)、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯中的一种
30 或几种。

正极集流体具有相对的两个表面（即正反两个表面），可以是其中的一个表面具有正极活性物质层，或者两个表面均具有正极活性物质层。

5 正极集流体可以包括铝箔，其可以包括仅由铝金属形成的纯铝箔或含有第二掺杂元素的掺杂型铝箔，第二掺杂元素可以包括硅元素和/或第二金属元素，第二金属元素例如包括铜、镁、锌、锰、镍、铁、钛、铬、锂中的一种或几种。

此外，正极集流体还可以包括存在于铝箔表面的第二涂覆物，该第二涂覆物具体可以为设于铝箔表面的第二涂层，第二涂覆物可以包括无定形碳、银、金中的一种或几种。

10 本发明实施例的正极片可通过涂覆法等本领域常规方法制得，例如，将正极活性物质、粘结剂、导电剂和第二溶剂（如 N-甲基吡咯烷酮（NMP）等）混合，制成正极浆料；将该正极浆料涂覆于集流体表面，烘干后切片，然后经过辊压、分切、制片等工序，制得正极片。

15 隔膜包括聚合物膜，该聚合物膜可以是由一种或多种聚合物形成的单层膜、或者由至少两侧膜层叠设置而成的复合膜，该聚合物膜具体可以包括聚乙烯和/或聚丙烯等，示例性地，上述隔膜例如是由聚乙烯形成的聚乙烯膜等。

此外，隔膜还可以包括设于聚合物膜表面的第三涂层，第三涂层可以包括聚合物和/或陶瓷材料，例如包括聚偏氟乙烯、氧化铝、勃姆石中的一种或几种。

20 电解液包括第三溶剂和锂盐，第三溶剂包括有机溶剂，具体可以包括酯类溶剂，例如包括碳酸亚乙酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、丙酸丙酯（PP）、碳酸二乙酯（DEC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、1,3 丙磺酸内脂（PS）、碳酸二甲酯（DMC）和碳酸甲乙酯（EMC）中的一种或几种；锂盐可以包括 LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAlO₄、LiAlCl₄、Li(CF₃SO₂)₂N、
25 LiBOB 和 LiDFOB 中的一种或几种。

下面通过具体实施例和对比例对本发明作进一步的说明。

实施例 1

1、硅碳材料的制备

30 多孔碳由商业途径购得，其 Dv50 为 7μm，比表面积为 1289 m²/g，基于氮气吸附方法，使用 Micromeritics Instrument Corp. 的孔隙分析仪 TriStar

II 测得多孔碳的孔径分布曲线见图 2，从孔径分布曲线上可以看到，所述多孔碳含有丰富的微孔和介孔，且孔隙所包含的体积随着孔径的减小而增加，由 BJH 模型计算的平均孔径为 2.4nm。

硅碳材料的制备：将 500g 上述多孔碳放置在气相沉积炉中，通入体
5 积比为 8:2 的氩气和硅烷的混合气体，随后温度升高至 500°C，使硅烷裂解为硅并沉积填充于多孔碳，反应时长 10h，即得到硅碳材料。

使用扫描电子显微镜（SEM）测得的硅碳材料的 SEM 图见图 3，可以看到，硅碳材料中的硅填充于多孔碳的孔隙中，使得硅碳材料中的多孔碳的孔隙基本被硅填满，在硅碳材料的 SEM 图中已基本观测不到其中的多
10 孔碳的孔隙。

此外，采用氩离子研磨的方法将硅碳材料颗粒切开，得到颗粒截面，使用 SEM 测得的该截面的 SEM 图和使用 X 射线能谱仪（EDS）测得的 EDS 线扫曲线见图 4，从 EDS 线扫曲线可以看到，硅碳材料颗粒中的 C 和 Si 元素分布均匀，这是因为 Si 填充在多孔碳的孔隙之中。

此外，测得多孔碳和硅的质量比为 4.4:5.6；硅碳材料的粒径 $Dv50=7\mu m$ ，
15 硅碳材料的比表面积为 $5.2 m^2/g$ 。

2、第一粘结剂

第一粘结剂由 $CH_2=CHCOOH$ 和 $CH_2=CHCN$ 聚合而成，该第一粘结剂中，-COOH 的摩尔数 M_1 、-CN 的摩尔数为 M_2 满足 $M_1/(M_1+M_2)=0.8$ 、
20 $M_2/(M_1+M_2)=0.2$ ；该第一粘结剂的重均分子量为 50 万。

3、负极片的制备

按重量份计，将 85.86 份人造石墨、9.54 份上述硅碳材料和 0.5 份的碳黑充分混合，然后向其中加入去离子水和 4 份上述第一粘结剂，搅拌均匀，再加入 0.1 份单壁碳管，搅拌均匀后得到负极浆料；将负极浆料均匀
25 涂覆在厚度为 $8\mu m$ 的纯铜箔的正反两个表面，烘干，形成面密度为 $6.5mg/cm^2$ 的负极涂层；

然后再将形成有上述负极涂层的铜箔转移至 100°C 真空烘箱中干燥 10h，自然冷却后以 $1.65g/cm^3$ 的压实密度进行辊压，铜箔正反两个表面的负极涂层形成负极活性物质层，然后分切，得到负极片，其中的负极活性
30 物质层的压实密度在约 48h 后达到稳定值，约为 $1.57g/cm^3$ ，负极活性物质

层的厚度约为 40 μm 左右, 负极活性物质层的面密度约为 6.487mg/cm² (与上述负极涂层的面密度 (6.5mg/cm²) 基本相同, 通常辊压后形成的负极活性物质层相对于辊压前的负极涂层的面密度降低约 0.2%)。

4、正极片的制备

5 将钴酸锂、聚偏氟乙烯、碳黑按照质量比 96:2:2 混合, 向其中加入 N-甲基吡咯烷酮, 在真空搅拌机作用下搅拌, 直至混合成均匀的正极浆料;

将正极浆料均匀涂覆于厚度为 10 μm 的铝箔的正反两个表面, 烘干, 形成面密度为 17mg/cm² 的正极涂层;

10 将形成有上述正极涂层的铝箔转入 120°C 的真空烘箱中干燥 8h, 以 4.1g/cm³ 的压实密度进行辊压, 铝箔正反两个表面的正极涂层形成正极活性物质层, 然后分切, 得到正极片。

5、锂离子电池的制备

在惰性气氛 (氮气) 下, 将 EC、PC、PP、LiPF₆、FEC、PS 按照质量比 13:13:50:15:5:4 混合, 搅拌均匀, 得到电解液;

15 在正极片上焊接铝极耳, 在负极片上焊接镍极耳; 然后将正极片、厚度为 8 μm 的聚乙烯隔膜、负极片依次叠放后, 卷绕形成卷绕式电芯; 将卷绕式电芯置于由铝塑膜围设成的腔体中并干燥, 将电解液注入电芯中, 经过封装、化成、二封、分选等工序, 制得锂离子电池。

20 实施例 2~实施例 17

参照实施例 1 的过程, 制得实施例 2~实施例 17 的硅碳材料、第一粘结剂、负极片、正极片和锂离子电池, 实施例 2~实施例 17 与实施例 1 的区别见表 1, 除表 1 示出的区别外, 其余条件相同。

25 此外, 分别采用实施例 1~实施例 17 的硅碳材料, 通过如下过程测得各实施例的硅碳材料在 0.005-0.7V 区间的克容量和首次库伦效率, 结果见表 1:

参照实施例 1 中负极片的制备方法 (以硅碳材料作为负极活性材料, 取消添加石墨, 其余条件与实施例 1 相同), 制得负极片;

以上述负极片为工作电极, 以锂金属片为对电极, 组装成扣式电池中;

30 基于硅碳材料的重量, 以 50mA/g (即电流与硅碳材料的质量之比为 50 mA: 1g) 的电流放电至 0.005V, 得到放电容量, 静置 10min, 然后以

50mA/g 的电流充电至 0.7V，得到充电容量，以所述充电容量为硅碳材料的克容量，以充电容量除以放电容量所得到的比值为首次库伦效率。

此外，参照上述硅碳材料的克容量和首次库伦效率的测试过程，测得各实施例负极片中所用的人造石墨在 0.005-0.7V 区间的克容量为 352mAh/g，首次库伦效率为 93.9%。

表 1

实施例	硅碳材料					负极涂层的面密度 (mg/cm ²)	第一粘结剂		
	多孔碳的平均孔径 (nm)	硅碳材料比表面积 (m ² /g)	多孔碳和硅的质量比	在 0.005-0.7V 区间的克容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)		第一基团	第二基团	M1/(M1+M2)
实施例 1	2.4	5.2	4.4:5.6	1603	75.1	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 2	2.4	5.2	7:3	879	64.8	7.4	-COOH	-CN	0.8
实施例 3	2.4	5.2	3:7	1993	78.1	6.05	-COOH	-CN	0.8
实施例 4	2.4	5.2	4.4:5.6	1608	75.3	6.5	-COOH	-CN	0.4
实施例 5	2.4	5.2	4.4:5.6	1604	75.0	6.5	-COOH	-CN	0.95
实施例 6	2.4	5.2	4.4:5.6	1592	75.2	6.5	-COOH	-CN	0.35
实施例 7	2.4	5.2	4.4:5.6	1591	75.0	6.5	-COOH	-CN	0.98
实施例 8	2.4	5.2	4.4:5.6	1595	75.0	6.5	-COOLi	-CN	0.8
实施例 9	2.4	5.2	4.4:5.6	1594	74.9	6.5	-COOH	-CONH ₂	0.8
实施例 10	2.4	5.2	4.4:5.6	1593	75.0	6.5	-COOLi	CONH ₂	0.8
实施例 11	8	5.2	4.4:5.6	1598	74.9	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 12	15	5.2	4.4:5.6	1606	75.1	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 13	20	5.2	4.4:5.6	1597	75.1	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 14	23	5.2	4.4:5.6	1593	75.2	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 15	2.4	10	4.4:5.6	1596	75.0	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 16	2.4	15	4.4:5.6	1591	74.9	6.5	-COOH	-CN	0.8
实施例 17	2.4	18	4.4:5.6	1588	74.9	6.5	-COOH	-CN	0.8

对比例 1

该对比例 1 与实施例 1 的区别在于，以硅氧碳材料代替硅碳材料，该硅氧碳材料由预锂化的氧化亚硅、以及包覆于预锂化的氧化亚硅表面的无定型碳组成，无定型碳的质量为硅氧碳材料总质量的 2.1%，该硅氧碳材料的粒径 Dv50=7μm，比表面积为 4.1m²/g，在 0.005-0.7V 区间的克容量为 1240mAh/g，首次库伦效率为 76.1%；该对比例 2 的负极片制备过程中，负极涂层的面密度为 7.15 mg/cm²。其余条件与实施例 1 相同。

对比例 2

该对比例 2 与实施例 1 的区别在于，以硅氧碳材料代替硅碳材料，该硅氧碳材料由预锂化的氧化亚硅、以及包覆于预锂化的氧化亚硅表面的无定型碳组成，无定型碳的质量为硅氧碳材料总质量的 44%，该硅氧碳材料的粒径 Dv50=7μm，比表面积为 4.1m²/g，在 0.005-0.7V 区间的克容量为 730mAh/g，首次库伦效率为 64.8%；该对比例 3 的负极片制备过程中，负极涂层的面密度为 7.95 mg/cm²。其余条件与实施例 1 相同。

对比例 3

该对比例 3 与实施例 1 的区别在于，采用 1.9 份羧甲基纤维素钠和 2.1 份丁苯橡胶作为粘结剂，替代实施例 1 中的 4 份第一粘结剂，其余条件与实施例 1 相同。

5 上述各实施例和对比例中，调控其负极涂层的面密度为上述值，可以使这些实施例和对比例的正极工作状态相近。使用蓝电（LAND）测试系统，在 45℃的测试温度下，通过如下过程测试各实施例和对比例的锂离子电池的循环性能：

10 以 1.5C 恒流充电至 4.48V，恒压充电到 0.05C，静置 10 分钟，以 0.7C 放电至 3.0V，以此放电容量为初始容量，以此放电能量为初始能量（实施例 1~实施例 7 的测试结果见表 2，实施例 8~实施例 17 的测试结果与实施例 1 类似，不再赘述）；

15 以 1.5C 恒流充电至 3.82V，恒压充电到 0.025C，静置 10 分钟，测试电池的厚度，以此厚度为初始厚度，以初始厚度和电池的长度及宽度的乘积为电池的初始体积，以初始能量除以初始体积为电池的能量密度（实施例 1~实施例 7 的初始厚度和能量密度测试结果见表 2，实施例 8~实施例 17 的初始厚度和能量密度测试结果与实施例 1 类似，不再赘述）；

20 以 0.7C 放电至 3.0V，静置 10 分钟，以 1.5C 恒流充电至 4.48V，恒压充电到 0.05C，静置 10 分钟，以该步骤进行循环充放电测试；以每一次放电容量除以初始容量的比值为容量保持率，循环 800 次；每隔 200 次循环，测试满电态电池厚度，以此厚度除以初始厚度的比值为厚度膨胀率（实施例 1~实施例 17 的厚度膨胀率测试结果见表 3）。

表 2

实施例	初始容量（mAh）	初始厚度（mm）	能量密度（Wh/L）
实施例 1	3515	3.39	763
实施例 2	3471	3.52	731
实施例 3	3534	3.36	774
实施例 4	3508	3.41	757
实施例 5	3517	3.40	761
实施例 6	3491	3.42	756
实施例 7	3513	3.40	760
对比例 1	3575	3.58	734
对比例 2	3507	3.80	679
对比例 3	3515	3.41	758

表 3

实施例	容量保持率				厚度膨胀率			
	200 次	400 次	600 次	800 次	200 次	400 次	600 次	800 次
实施例 1	96.9%	93.6%	89.0%	83.8%	5.4%	7.6%	9.1%	10.3%
实施例 2	95.6%	91.7%	88.7%	85.1%	5.9%	8.1%	9.4%	10.2%
实施例 3	96.4%	93.1%	87.8%	81.1%	5.5%	7.9%	9.9%	11.1%
实施例 4	96.8%	93.2%	88.2%	82.6%	5.6%	8.0%	9.7%	10.6%
实施例 5	96.9%	93.4%	88.8%	83.2%	5.4%	7.7%	9.3%	10.5%
实施例 6	96.2%	92.9%	86.6%	79.1%	5.8%	8.5%	10.3%	12.6%
实施例 7	96.8%	93.0%	87.3%	79.6%	5.9%	8.8%	11.0%	12.9%
实施例 8	96.9%	93.5%	89.0%	83.7%	5.5%	7.6%	9.0%	10.4%
实施例 9	97.0%	93.6%	89.1%	83.6%	5.4%	7.7%	9.1%	10.2%
实施例 10	96.8%	93.5%	88.9%	83.6%	5.6%	7.8%	9.2%	10.4%
实施例 11	96.7%	93.5%	88.1%	82.6%	5.7%	7.8%	9.4%	10.4%
实施例 12	96.4%	93.7%	89.0%	82.3%	5.8%	8.1%	9.8%	10.7%
实施例 13	96.5%	93.7%	88.4%	81.5%	6.0%	8.1%	10.1%	11.3%
实施例 14	96.6%	93.5%	87.6%	79.9%	6.0%	8.9%	11.4%	13.1%
实施例 15	96.8%	93.5%	88.8%	83.7%	5.5%	7.7%	9.2%	10.5%
实施例 16	96.6%	93.4%	88.6%	83.6%	5.6%	7.8%	9.3%	10.6%
实施例 17	96.3%	92.8%	86.5%	79.0%	5.7%	8.4%	10.4%	13.1%
对比例 1	96.5%	88.9%	79.8%	67.2%	9.4%	12.7%	15.6%	18.7%
对比例 2	96.1%	87.8%	77.5%	60.4%	10.1%	13.2%	16.5%	19.9%
对比例 3	96.7%	90.2%	82.3%	71.1%	7.9%	11.6%	14.2%	16.4%

可以看到，实施例 1~实施例 17 的锂离子电池兼具能量密度高（大于 730Wh/L）、容量保持率高（循环 800 次后的容量保持率高于 79%）、厚度膨胀率低（循环 800 次后的厚度膨胀率不高于 13.1%）等优点。

5 此外，相对于对比例 1 和对比例 2（采用包括预锂化的氧化亚硅和包覆在预锂化的氧化亚硅表面的无定型碳的硅氧材料作为负极活性物质），实施例 1~实施例 17 的锂离子电池在提升能量密度的同时，还达到更高的容量保持率和更低的厚度膨胀率。

10 此外，相对于对比例 3（采用羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶作为粘结剂），实施例 1~实施例 17 的锂离子电池在提升能量密度的同时，还具有更高的容量保持率和更低的厚度膨胀率。

15 此外，从实施例 1 和实施例 4~实施例 7 可以看到，相对于实施例 6 和实施例 7，实施例 1、实施例 4 和实施例 5 中所用的第一粘结剂中第一基团的摩尔数 M_1 和第二基团的摩尔数 M_2 满足 $0.4 \leq M_1 / (M_1 + M_2) \leq 0.95$ ，具有更好的容量保持率和更低的厚度膨胀率。

此外，从实施例 1 和实施例 11~实施例 14 可以看到，相对于实施例 14，实施例 1 和实施例 11~实施例 13 中的多孔碳的平均孔径均不大于 20nm，其电池具有更高的容量保持率和更低的厚度膨胀率。

此外，从实施例 1 和实施例 15~实施例 17 可以看到，相对于实施例

17, 实施例 1、实施例 15 和实施例 16 中的硅碳材料的比表面积均不大于 $15\text{m}^2/\text{g}$, 其电池具有更高的容量保持率和更低的厚度膨胀率。

最后应说明的是: 以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案, 而非对其限制; 尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解: 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换; 而这些修改或者替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1、一种负极片，其特征在于，包括集流体和设于所述集流体表面的活性物质层，所述活性物质层包括硅碳材料和第一粘结剂，所述第一粘结剂包含第一基团和第二基团，所述第一基团包括羧基基团，所述第二基团包括氰基和/或酰胺基。

2、根据权利要求1所述的负极片，其特征在于，所述硅碳材料包括多孔碳、以及存在于所述多孔碳的孔隙中的硅材料。

3、根据权利要求2所述的负极片，其特征在于，
所述多孔碳与所述硅材料的质量比为 7:3~3:7；

和/或，所述多孔碳的平均孔径小于或等于 20nm。

4、根据权利要求1-3 任一项所述的负极片，其特征在于，
所述硅碳材料的粒径 $Dv50$ 为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ；

和/或，所述硅碳材料的比表面积小于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

5、根据权利要求1-3 任一项所述的负极片，其特征在于，
所述活性物质层中，所述硅碳材料的质量百分含量为 3%~20%；

和/或，所述活性物质层的面密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

6、根据权利要求1所述的负极片，其特征在于，
所述羧基基团包括羧酸基团和/或羧酸盐基团，所述羧酸盐基团包括 $-\text{COOLi}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 中的一种或多种；

和/或，所述第一粘结剂中，所述第一基团的摩尔数为 M_1 ，所述第二基团的摩尔数为 M_2 ， $0.4\leq M_1/(M_1+M_2)\leq 0.95$ 。

7、根据权利要求1或6所述的负极片，其特征在于，所述第一粘结剂的重均分子量为 3000~2000000。

8、根据权利要求1-6 任一项所述的负极片，其特征在于，所述活性物质层中，所述第一粘结剂的质量百分含量为 1%~10%。

9、根据权利要求1所述的负极片，其特征在于，所述活性物质层还包括碳基材料，其中，

所述碳基材料包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、碳黑、乙炔黑、碳纤维、单壁碳管、多壁碳管中的一种或多种；

和/或，所述活性物质层中，所述碳基材料的质量百分含量为 60%~96%。

10、一种电池，其特征在于，包括权利要求 1-9 任一项所述的负极片。

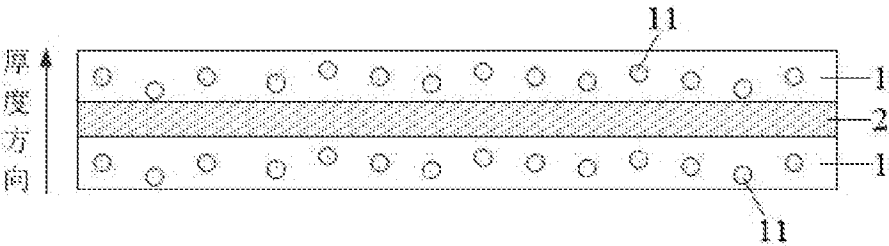


图 1

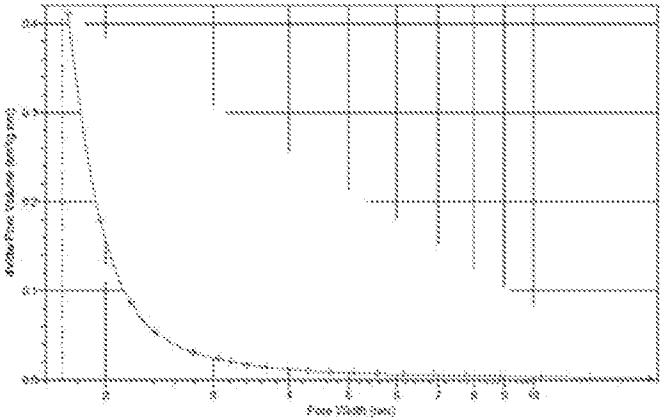


图 2

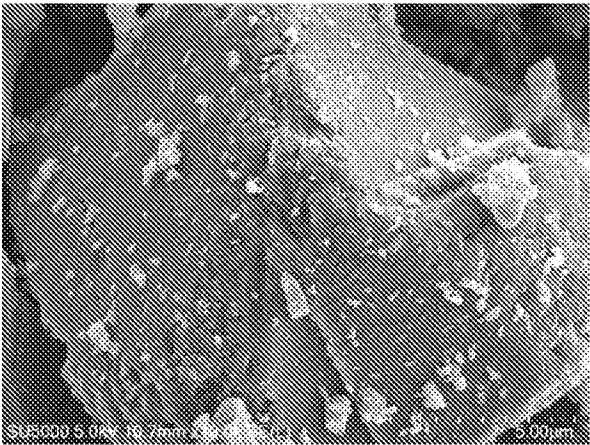


图 3

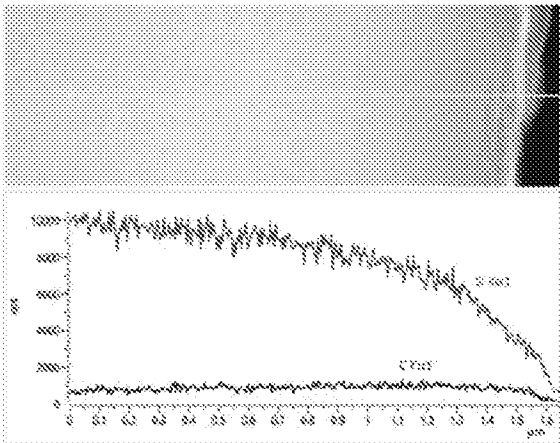


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/083505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i; H01M4/133(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M10/052(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; WPABS; DWPI; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 负极, 阳极, 硅, 碳, 炭, 粘结剂, 粘合剂, 粘接剂, 黏合剂, 胶黏剂, 羧基, 羧酸, 氰基, 腈基, 酰胺, anode, negative electrode, silicon, carbon, Si, C, binder, adhesive, carboxyl+, amide, cyano+, nitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116565140 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 08 August 2023 (2023-08-08) claims 1-10, and description, paragraphs [0003]-[0066]	1-10
X	CN 115064697 A (SHANXI INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 September 2022 (2022-09-16) description, paragraphs [0007]-[0062]	1-10
X	CN 111725509 A (MINGTIAN TECHNOLOGY (SHENZHEN) CO., LTD.) 29 September 2020 (2020-09-29) description, paragraphs [0003]-[0051]	1-10
X	CN 113555551 A (ZHEJIANG CAS JIUYUAN NEW MATERIAL CO., LTD.) 26 October 2021 (2021-10-26) description, paragraphs [0005]-[0019]	1-10
A	CN 108780894 A (ZEON CORP.) 09 November 2018 (2018-11-09) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2024

Date of mailing of the international search report

27 April 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/083505

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116565140	A	08 August 2023	None			
CN	115064697	A	16 September 2022	None			
CN	111725509	A	29 September 2020	CN	111725509	B	12 October 2021
CN	113555551	A	26 October 2021	CN	113555551	B	19 September 2023
CN	108780894	A	09 November 2018	KR	20180127980	A	30 November 2018
				KR	102339491	B1	14 December 2021
				WO	2017170281	A1	05 October 2017
				EP	3439087	A1	06 February 2019
				EP	3439087	A4	27 November 2019
				US	2019085109	A1	21 March 2019
				US	11046797	B2	29 June 2021
				JPWO	2017170281	A1	07 February 2019
				JP	6911837	B2	28 July 2021

A. 主题的分类

H01M4/134(2010.01)i; H01M4/133(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M10/052(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;WPABS;DWPI;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI: 负极, 阳极, 硅, 碳, 炭, 粘结剂, 粘合剂, 粘接剂, 黏合剂, 胶黏剂, 羧基, 羧酸, 氰基, 腈基, 酰胺, anode, negative electrode, silicon, carbon, Si, C, binder, adhesive, carboxyl+, amide, cyano+, nitrile

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116565140 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年8月8日 (2023 - 08 - 08) 权利要求1-10, 说明书第[0003]-[0066]段	1-10
X	CN 115064697 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第[0007]-[0062]段	1-10
X	CN 111725509 A (名添科技(深圳)有限公司) 2020年9月29日 (2020 - 09 - 29) 说明书第[0003]-[0051]段	1-10
X	CN 113555551 A (浙江中科玖源新材料有限公司) 2021年10月26日 (2021 - 10 - 26) 说明书第[0005]-[0019]段	1-10
A	CN 108780894 A (日本瑞翁株式会社) 2018年11月9日 (2018 - 11 - 09) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年4月15日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

余志敏

电话号码 (+86) 0512-88995716

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/083505

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	116565140	A	2023年8月8日	无	
CN	115064697	A	2022年9月16日	无	
CN	111725509	A	2020年9月29日	CN	111725509 B 2021年10月12日
CN	113555551	A	2021年10月26日	CN	113555551 B 2023年9月19日
CN	108780894	A	2018年11月9日	KR	20180127980 A 2018年11月30日
				KR	102339491 B1 2021年12月14日
				WO	2017170281 A1 2017年10月5日
				EP	3439087 A1 2019年2月6日
				EP	3439087 A4 2019年11月27日
				US	2019085109 A1 2019年3月21日
				US	11046797 B2 2021年6月29日
				JPWO	2017170281 A1 2019年2月7日
				JP	6911837 B2 2021年7月28日